

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-268395

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

C25B 11/04
C02F 1/46

(21)Application number : 08-106379

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 02.04.1996

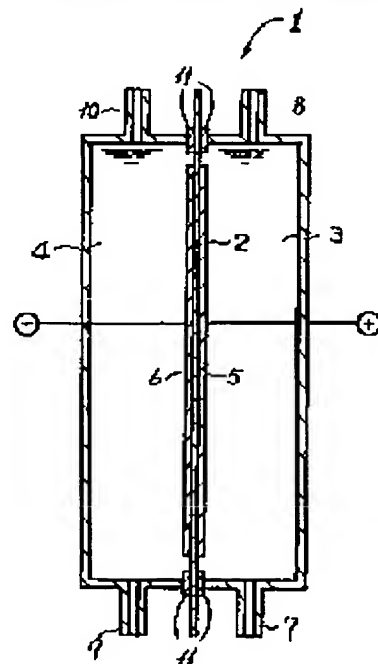
(72)Inventor : IIDA MASAMORI
NISHIKI YOSHINORI
SHIMAMUNE TAKAYUKI
OGATA SETSUO
TANAKA MASASHI
WAKITA SHUHEI
TAKAHASHI TAKASHI

(54) ELECTRODE FOR ELECTROLYSIS AND ELECTROLYTIC CELL USING THIS ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for electrolysis capable of forming a high-purity electrolyte and electrolytic gas without contg. impurities and sustaining a stable electrolytic operation for a long period of time and an electrolytic cell using this electrode.

SOLUTION: This electrolytic cell is constituted by installing an anode 5 consisting of an electrode base body and an electrode material of a conductive diamond structure clad on the surface of this electrode base body into an anode chamber 3. This anode contains the electrode material of the conductive diamond structure. The electrode material has high durability and does not dissolve in the electrolyte and, therefore, the electrode has a long life and forms the high-purity electrolyte and electrolytic gas suitable for washing, etc., of semiconductor devices.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.10.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268395

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 2 5 B 11/04 | | | C 2 5 B 11/04 | |
| C 0 2 F 1/46 | | | C 0 2 F 1/46 | A |

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-106379

(22) 出願日 平成8年(1996)4月2日

(71) 出願人 390014579

ベルメレック電極株式会社

神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(72) 発明者 飯田 昌盛

東京都杉並区阿佐ヶ谷北2丁目17番7号

(72) 発明者 錦 善則

神奈川県藤沢市藤沢1丁目1番の23

(72) 発明者 島宗 孝之

東京都町田市本町田3006番地30

(72) 発明者 尾形 節郎

神奈川県藤沢市石川5丁目25番地の33

(74) 代理人 弁理士 森 浩之

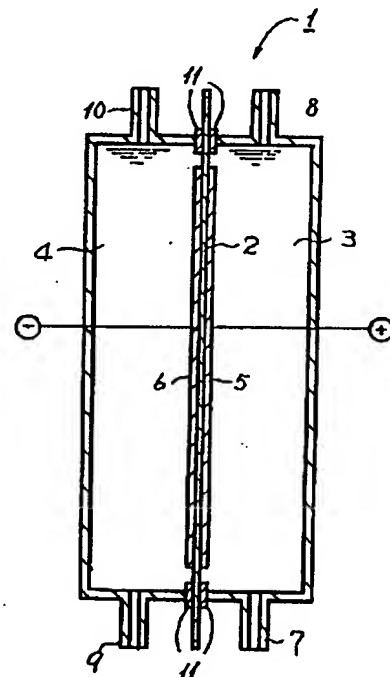
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解用電極及び該電極を使用する電解槽

(57) 【要約】

【目的】 不純物が混入していない高純度の電解液や電解ガスを生成でき、かつ安定した電解操作を長期間継続できる電解用電極及び該電極を使用する電解槽を提供する。

【構成】 電極基体、及び該電極基体表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とから成る陽極5を、その陽極室3内に設置した電解槽。前記陽極が導電性ダイヤモンド構造の電極物質を含み、該電極物質が高い耐久性を有し、電解液中に溶解しないため、該電極が長寿命を有するとともに、半導体デバイスの洗浄等に適した高純度の電解液や電解ガスが生成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極基体、及び該電極基体表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成ることを特徴とする電解用電極。

【請求項2】 導電性ダイヤモンド構造の電極物質が硼素、リン及び／又はグラファイトを含有するダイヤモンドである請求項1に記載の電解用電極。

【請求項3】 導電性ダイヤモンド構造の電極物質がダイヤモンドと導電性物質の複合物質である請求項1に記載の電解用電極。

【請求項4】 導電性物質が無定形酸化珪素である請求項3に記載の電解用電極。

【請求項5】 導電性ダイヤモンド構造の電極物質が炭化珪素及び／又は炭化チタンである請求項1に記載の電解用電極。

【請求項6】 電極基体が、カーボンあるいは、チタン、ニオブ及びタンタルから選択される弁金属である請求項1に記載の電解用電極。

【請求項7】 弁金属から成る電極基体、該電極基体表面に被覆した弁金属の炭化物及び／又は炭化珪素を含む中間層、及び該中間層表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成ることを特徴とする電解用電極。

【請求項8】 イオン交換膜で区画された陽極室及び陰極室の2室を有する電解槽において、前記陽極室に収容される陽極及び前記陰極室に収容される陰極の少なくとも一方が、電極基体、及び該電極基体表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成る電極であることを特徴とする電解槽。

【請求項9】 酸性水及び／又はアルカリ性水の製造用に使用される請求項8に記載の電解槽。

【請求項10】 イオン交換膜で区画された陽極室、中間室及び陰極室の3室を有する電解槽において、前記陽極室に収容される陽極及び前記陰極室に収容される陰極の少なくとも一方が、電極基体、及び該電極基体表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成る電極であることを特徴とする電解槽。

【請求項11】 イオン交換膜で区画された陽極室及び陰極室の2室を有する電解槽において、前記陽極室に収容される陽極及び前記陰極室に収容される陰極の少なくとも一方が、弁金属から成る電極基体、該電極基体表面に被覆した弁金属の炭化物及び／又は炭化珪素を含む中間層、及び該中間層表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成ることを特徴とする電解槽。

【請求項12】 腐食性の電解質及び／又は電解液を使用する電解用に使用される請求項11に記載の電解槽。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、長寿命で生成する電解液やガスに不純物を殆ど含まないようにすることができ

る電解用電極及び該電極を使用する電解槽に関し、より詳細には導電性ダイヤモンド構造を有する電極物質を使用する電解用電極、及び該電極を使用するオゾン生成、酸性水及びアルカリ性水生成、あるいは腐食性の電解質や電解液を使用する電解等に使用する電解槽に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】 水、あるいは電解質を溶解した電解液を電解して有用な各種物質を製造する試みは従来から広く行なわれている。これらの電解法の開発により従来の製品の製造過程が大きく変化しているものがある。例えば半導体デバイスや液晶パネルの製造過程の洗浄には従来は有機溶剤やフッ酸、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、及びオゾン水や過酸化水素水などの酸化剤が多く使用されていた。しかしこれらの薬剤は使用に際して危険であるだけでなく、有機溶剤はオゾン層破壊などの環境問題を誘起する可能性があること、又他の無機酸や塩類ではその廃水処理に多くの手間とコストが掛かるなどの問題があった。更にこれらの薬剤によって洗浄処理を行なったデバイスや液晶パネルではこれらの薬剤を除去するために多量のいわゆる超純水を使用しなければならないという問題点を有していた。

【0003】 更に前記デバイスやパネルの他にも、医療や食品工業などでは殺菌や洗浄にあたって多量の洗剤を使用するとともに、やはり多量の水でそれらを洗い流さなければならず、その水使用量が膨大になるという問題点があった。これらの問題点を解決するために、最近では隔膜で陽極室と陰極室に区画した電解槽で水又は微量の塩酸や食塩、塩化アンモニウムなどの塩を添加した水を電解することにより、陽極室から酸化還元電位(ORP)の高い即ち酸化性が極めて強かつ僅かに酸性を有する水溶液を、又陰極室からORPの低い即ち還元性が極めて強かつ僅かに塩基性を有する水溶液をそれぞれ生成し、これらを前記デバイス等の洗浄に使用することが行なわれている。

【0004】 電解液に僅かな食塩を添加して電解を行なうと強い殺菌作用を有する酸性水が得られ、この酸性水の殺菌作用が食品製造や医療の現場で利用されている。この酸性水のORPは高く、この高ORPは液中の塩素イオンが次亜塩素酸に変換されているためであると指摘され、該次亜塩素酸は有機塩化物の生成を誘起する恐れがあり、その可能性は非常に低いものであるが、二次公害の可能性が皆無ではなかった。前記酸性水を半導体デバイスや液晶パネルの洗浄に使用する場合も同様の可能性がある。このような電解では通常白金を被覆したチタン電極が使用され、その消耗速度は1~10 μ g/AH程度であり、電解液中で使用すると標準的には1~10ppb程度の白金が溶解し混入することになる。100ppm程度の次亜塩素酸水溶液を調製する際に酸化イリジウムなどの酸化物電極も使用されるが、これも白金の1/10程度の消耗がある。

【0005】この溶解金属量は食品や医療用では問題とならないが、半導体洗浄では十分に高くこの除去が大きな問題になる。本発明者らは、固体電解質としてイオン交換膜を使用し、該膜に電極を密着して電解することにより電極物質の消耗を約1/10程度に減らすことに成功したが、それでも液中に溶解すると導電性となる金属の溶出が僅かにしてもあること自体が問題である。これらの問題点を回避するためにオゾン水の使用が検討されている。オゾンは強力な酸化剤として前述した半導体デバイスや液晶パネル洗浄用の水処理、医療や食品工業等の各分野で広く使用されている。このオゾンは高濃度で製造できる電解法で主として製造され、電極の材質や電解条件等の開発により効率良くオゾンが製造されている（S. Stuckiら、[Journal of Electrochemical Soc., Vol.132, No2, p3382 ~ (1985)]、米国特許明細書第4,541,989号、特公平2-44908号）。しかしこの電解オゾン製造でも金属電極を使用すると電解の進行に従って金属が溶出し、又炭素電極では消耗が激しく長期間の運転に不向きであるという前述と同様の欠点がある。

【0006】金属混入を避けるためには、電極として非金属材料にすれば良く、非金属として使用可能な物質として炭素がある。炭素電極は通常多孔質であるため電解の進行とともに破壊や溶解が起こり易く、又陽極として使用すると一部が酸化して炭酸ガスとなり消耗が速いという問題点がある。又陰極として使用する場合でも炭酸ガスとしての揮発はないものの、生成する水素の気泡が陽極側酸素より小さく電極の破壊が進み易いという問題点がある。この破壊の進行を防止するために大きな電流を流すことができず、必然的に大きなORPが得られないという問題点がある。

【0007】これまで述べてきた電解による酸性水やアルカリ性水の製造、更に電解によるオゾン製造の際の電極以外にも、食塩電解等の腐食性雰囲気で使用される電極がある。これらの電極、特に陽極はチタンを主とするいわゆる弁金属表面に酸化ルテニウム等の白金族金属酸化物を含む電極物質を被覆した商品名DSE又はDSAの実用化から金属電極の時代に入った。このDSEは当初食塩電解用として実用化され現在では世界的にも殆どの食塩電解用電極が前記DSEに置換されている。又酸素発生を伴う高速工業めっきなどの分野でも、前記DSEは、安定でかつ変形しないため極間距離を小さくして使用できかつ過電圧が小さいという際立ったエネルギー特性から、更に環境汚染の原因となる可能性が殆どないことから、従来の鉛電極に替わって広く使用されている。これらの用途以外にもCOD除去による廃水処理、電解酸化による有機又は無機化合物の合成等にも前記DSEが使用されている。

【0008】これらの用途において前記DSEはその特性から顕著な電解効率の向上を達成できるが、逆にその特性に起因する欠点も生じている。即ちDSEは耐食性

の弁金属基体を使用しているが、該弁金属基体は多くの電解液に対して腐食を起こさず安定に機能するが、一部の物質に対しては必ずしも十分な安定性を示さないことがある。前記DSEは通常熱分解法により製造され、基体表面に分解し付着する電極物質により完全には前記基体表面が被覆されないことが多く、電解液が電極物質を通して基体金属に接触し反応を起こすことがあり、基体の溶出を十分に抑制できないことになる。例えばメチルアルコールやエチルアルコール等の有機化合物を満たした電解浴中に前記DSEを陽極として設置し電場を掛けると、基体金属であるチタンが腐食してしまい、電極物質が剥離するという現象が生じ、又フッ素や臭素等のハロゲンを含む場合には陽分極を起こしていわゆるピッチングコロージョンや活性溶解を起こして電極寿命が極めて短くなることが知られている。

【0009】この対策として同じ弁金属でもチタンより耐食性の高いニオブやタンタルを基体金属として使用することが一部で実施されている。しかしこれらの金属は極めて高価であり、加工も施しにくく、更に表面が極めて酸化されやすく、しかも表面酸化物が金属から剥離しやすいため、熱分解によって電極物質を表面に形成して製造されるDSEでは、その処理条件が大きく制限され、現状ではその使用範囲が極めて限定されている。DSEは省エネルギー化の点で優れ、塩素発生の過電圧が殆どゼロで、酸素発生の過電圧が500 mV以下である。これは裏を返すと、塩素及び酸素は発生しやすいが、電解電圧が低い分、特定の物質に対する電解酸化や電解による分解反応に対する反応性が弱いことになる。実際DSEを陽極酸化に実用化している例は殆どない。

【0010】この対策として白金めっき電極が一部使用されているが、極めて高価であること、寿命が必ずしも十分でないこと等の問題点がある。この他に条件によっては消耗が殆どなく酸化力に優れた酸化鉛電極も使用されているが、電解液中で常に陽分極しておく必要がありメンテナンスに問題があること、及びハロゲンイオンを含む溶液中では必ずしも良好な耐久性を示さないという欠点がある。更に特に有機化合物の分解用の高過電圧電極として酸化スズ電極があり、該電極は酸素発生過電圧が極めて高いため、水溶液中での有機化合物の陽極酸化による分解が可能であり、特にベンゼン核の分解に適していると報告されている。しかし酸化スズ自体の電気伝導度が比較的小さく大きな電流密度が取れないこと、焼結法で製造するため芯材となる金属をセットしにくいといった問題点を有している。

【0011】近年導電性を付与したダイヤモンドが開発されている。ダイヤモンドは熱伝導性、光学的透過性、高温かつ酸化に対する耐久性に優れており、特にドーピングにより電気伝導性の制御も可能であることから、半導体デバイス、エネルギー変換素子として有望とされている。しかしながら電解用電極としての報告は殆どな

い。Swain らは、ダイヤモンドの酸性電解液中での安定性を報告し [Journal of Electrochemical Soc., Vol.141, 3382 ~ (1994)]、他のカーボン材料に比較して遙かに優れていることを示唆している。藤島らも、5.5 eV ものバンドギャップの大きさに注目して還元反応用電極への応用について報告している [Journal of Electroanalytical Chem., Vol.396, 233 ~ (1995)、及び電気化学、第60巻、第7号、659 ~ (1992)]。又ダイヤモンドの表面抵抗が湿度によって変化することを利用した湿度センサーの報告もある [電気論、第114巻、第5号、413 ~、平成6年]。しかしながら電流密度の高い場合で酸素発生や塩素発生が起こり得る高い電位領域での工業的な利用の報告は未だされていない。

【0012】

【発明の目的】本発明は、前述の従来技術の問題点を解消し、電解液中への電極物質の溶出がなく、しかも耐久性に優れた、各種電解に使用可能な電解用電極及び電極を使用する電解槽を提供することを目的とする。

【0013】

【問題点を解決するための手段】本発明の電解用電極は、電極基体、及び該電極基体表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成ることを特徴とする電解用電極であり、前記電極基体を弁金属製とし、該電極基体と前記導電性ダイヤモンド構造の電極物質間に中間層を形成しても良い。又本発明の電解槽は、イオン交換膜で区画された陽極室及び陰極室の2室を有し又は陽極室、中間室及び陰極室の3室を有する電解槽において、前記陽極室に収容される陽極及び前記陰極室に収容される陰極の少なくとも一方が、電極基体、及び該電極基体表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成る電極であることを特徴とする電解槽であり、該電極を、弁金属から成る電極基体、該電極基体表面に被覆した弁金属の炭化物及び／又は炭化珪素を含む中間層、及び該中間層表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質で置換しても良い。

【0014】以下本発明を詳細に説明する。本発明に係わる電解用電極及び該電極を使用する電解槽は、各種電解用として広く使用でき、特に生成する電解液（酸性水やアルカリ性水、あるいはオゾン水）や生成ガス中への不純物の混入を極度に嫌う半導体デバイスや液晶パネルの洗浄用として、及び従来の電極を使用して電解を行なうと該電極が比較的短時間で消耗し電解を継続できなくなる腐食性の電解液を使用する電解用として好適に使用できる。本発明では導電性ダイヤモンド構造の電極物質を使用する。該導電性ダイヤモンド構造の電極物質としては、珪素、リン、グラファイト等の不純物をドーブして導電性としたダイヤモンドや、ダイヤモンドと例えば無定形酸化珪素等との複合物質 (DLN, diamond nano composite)、及び炭化珪素などがある。なおグラファイトの添加はグラファイトを単独で添加する必要はな

く、例えば後述のCVD法でダイヤモンドを得る場合に、雰囲気ガスである水素の量を加減したり、温度を僅かに変えること等により僅かな量のグラファイトをダイヤモンド中に共存させることができる。

【0015】この電極物質は従来と同様に電極基体上に被覆して電極を構成する。該電極物質は0.01~1 μmの粒径を有する微粒子であることが望ましく、前記基体への被覆厚は基体への電解液の浸入を阻止する目的から約0.1~50 μmとすることが好ましく、1~10 μmであることが特に好ましい。該電極物質としてダイヤモンドを使用する場合は、導電性を必要とするため粉碎した天然ダイヤモンドではほとんど使用できず、又非常に高価であるため、有機化合物を還元して得られる合成ダイヤモンドを使用することが望ましい。この合成ダイヤモンドは、炭素源であるメチルアルコール、エチルアルコール及びアセトン等の有機化合物を水素ガス等の還元雰囲気中で加熱分解する熱CVD（化学蒸着）により合成でき、他の方法例えば物理蒸着（PVD）やプラズマCVD等により合成しても良いが、製膜速度が格段に速いCVDを使用することが望ましい。前記加熱は通常前記有機化合物の蒸気を加熱したフィラメントに接触させることにより行ない、装置の容量や処理速度等にも依るが、前記フィラメントの温度は1800~2400℃とすることが望ましく、このときの基体温度は750~950℃に達する。水素に対する有機化合物ガス濃度は0.1~10容量%、全ガス流量は10~1000ミリリットル/分、そして圧力は大気圧とすることが望ましい。

【0016】電極物質としての合成ダイヤモンドは基体上に被覆して使用されるため、前記還元操作により生成する合成ダイヤモンドは、単離することなく電極基体表面に直接付着させることが望ましい。ダイヤモンド単独では導電性がないため、通常は原料である前記有機化合物に不純物を混入させ、前記有機化合物とともに前記基体上に付着させることにより、導電性の良好なダイヤモンドとする。前記不純物としては炭素と原子価の異なる元素から成る単体やそれを含む化合物、例えば粉末硼酸（酸化硼素）や五酸化二リン等を使用できる。この他にジボラン（B₂H₆）やホスフィン（PH₃）も前記不純物として使用可能であるが、毒性が高いため、前記粉末硼酸及び五酸化二リンを使用することが望ましい。該不純物の含有率は好ましくは1~10000 ppm、より好ましくは100~1000 ppmである。抵抗率は100~0.1 Ω cmの範囲で制御可能である。

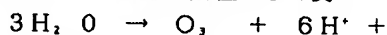
【0017】ダイヤモンド以外でダイヤモンド構造を有する炭化珪素や炭化チタンもダイヤモンドと同様にCVDやPVDを利用して基体上に付着させることができるが、該付着には、導電性粒子として付着できかつ高温に曝すことによって電気伝導度が更に高くなるプラズマ溶射法を利用することが望ましい。プラズマ溶射法を使用する場合には、基体金属を完全に覆うためにCVD法よ

り厚い被覆を形成する必要があるが、炭化チタンの場合その厚さは10~20μmが適当であるが、勿論この範囲以外でも良い。なお炭化珪素は安価かつ導電性が高く、更にハロゲン含有浴中での電解に有効であるという利点を有し、その被覆厚は50~200 μm程度とすることが望ましい。

【0018】前記基体は集電体を兼ねていても良く、その材質としてはチタン、ニオブ、タンタル、珪素、カーボン、ニッケルタングステンカーバイド等とし、これらを金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体等に加工して使用する。腐食性成分を含有する電解液の電解を行なう際には、純水の電解を行なう場合と異なりミクロ的に見れば僅か宛ではあるが電極物質の溶出が起こる。この場合の基体の安定性を考慮すると腐食性成分の電解の場合には、前記基体として耐腐食性の強いニオブやタンタルを使用することが望ましい。該基体表面に直接又は中間層を通して導電性ダイヤモンド構造の電極物質を被覆するが、前記中間層や導電性ダイヤモンド構造の電極物質と前記基体との密着性を向上させるため及び実質電流密度を低下させるために、基体表面の粗化を行なうことが好ましく、高電流密度条件で使用する場合には#20程度のアルミナグリッド等を使用して表面を大きく粗し、腐食条件下の比較的低電流密度下で使用する場合には#60~120程度の細かいアルミナサンドで表面粗化を行ない被覆の付着性を向上させることが望ましい。

【0019】前記中間層は、基体と導電性ダイヤモンド構造の電極物質をより強固に結合するためのもので、該中間層は基体金属及び導電性ダイヤモンド構造の電極物質の両者に対する親和性を有していることが望ましく、その厚さは1~10μm程度とする。例えば基体金属がチタンである場合には中間層として炭化チタンを用いると基体金属のチタンと中間層の炭化チタンが親和性を示し、更に前記炭化チタンとダイヤモンドが炭素という共通元素を有するため、更に前記炭化チタンがダイヤモンド構造を有するため、中間層と導電性ダイヤモンド構造の電極物質間の親和性が更に向上し、強固な結合力和優れた耐久性を与える。なお炭化チタンの導電性を向上させるために、炭化チタン粉末を予め硝酸水溶液に浸漬し表面に硝酸の皮膜を作製してからプラズマ溶射を行なうこともでき、溶射中の高温によって一部の酸素が炭化チタン構造内に取り込まれて導電性が向上する。

【0020】このように製造される電極は、高い電極電位と優れた耐久性を有し、陽極及び陰極のいずれとして使用することも可能であるが、例えば洗浄液は陽極室で生成する酸性水であることが望ましいため、特に陽極として使用することが好ましい。この電極を陽極として使



このオゾン生成の場合にも陽極物質として前記導電性ダイヤモンド構造の電極物質を使用すると、生成するオゾンに電極物質が混入することがなく、非常に高純度のオ

* 用する場合には対極である陰極として酸素還元極を使用すると通常の陰極反応により生ずる水素の発生を抑制し、従って発生水素の陽極室側への拡散がなくなる。このような電極を電解槽内に組み入れる際には、イオン交換膜を使用して該電解槽を陽極室及び陰極室の2室、又は陽極室、中間室及び陰極室の3室に区画した前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に設置する。前記イオン交換膜はフッ素樹脂系及び炭化水素樹脂系のいずれを使用しても良いが、耐食性の面からは前者が好ましい。該イオン交換膜は、陽極及び陰極で生成する各イオンが対極で消費されることを防止するとともに、液の電導度が低い場合に電解を速やかに進行させる機能を有する。

【0021】前記電極をガス電極として2室型電解槽で使用する場合は、イオン交換膜と陰極との間に陰極室を、又陽極とイオン交換膜の間に陽極室を設けるようにしても良いが、液電導度が低い場合には槽電圧の上昇を招き槽構造も複雑になり、更に各極での気液分離が必要となるため、電極をイオン交換膜に接合する構造を採用することが最も望ましい。この場合陽極室は実質的にガス室となり一方陰極室は気液混合状態となる。電解槽の材料は、使用する電解液や生成するガス等に応じて異なるが、耐久性及び安定性の観点から、ガラスライニング材料、カーボン、高耐食性の中間層、ステンレス及びPTFE樹脂等の使用が望ましい。電極とイオン交換膜を密着させることが望ましい場合は、前もってそれらを機械的に結合しておくか、あるいは電解時に圧力を与えておけば良い。この際の圧力は0.1~30kgf/cm²が好ましい。

【0022】電解条件は、使用する電解液等により変化するが、温度を5~40℃、電流密度を1~500 A/dm²とすることが好ましい。本発明に係わる電解用電極及び該電極を使用する電解槽は前述の通り、酸性水及びアルカリ性水の製造、オゾン水の製造あるいは腐食性電解液の電解等を含む幅広い用途に適用できる。陽極室に塩素を添加して水電解を行なうと、陽極室に次亜塩素酸を生成し該次亜塩素酸により液性が酸性となり酸性水が生成する。一方陰極室では通常の水電解により弱アルカリ性水が生成する。この電解において陽極物質として前述した導電性ダイヤモンド構造の電極物質を使用すると、長期間電解を継続しても電極物質が溶出することがなく、従って得られる酸性水中に金属混入がなく極めて高純度な酸性水が得られ、この酸性水は半導体デバイスの洗浄用水等として最適である。

【0023】又陽極室に純水を供給し電解を行なうと、式①に従ってオゾンが生成する。



ゾンガスやオゾン水を得ることができる。更に工業電解では、フッ素、臭素及び沃素のような腐食性の成分を含む電解液の電解が必要になることがある。このような腐

食性成分の含む電解液の電解に従来のDSEを使用すると短期間の電解であればさほど支障は生じないが、長期間の電解になると前記DSEの消耗が起り安定な電解を継続できなくなる。これに対し、本発明の電解用電極では、導電性ダイヤモンド構造の電極物質を使用するため、腐食性成分を有する電解液中の耐久性がDSEと比較して適かに大きく、長期間の安定した電解操作を可能にする。

【0024】次に添付図面に基ついて本発明に係わる電解用電極及び該電極を使用する電解槽を例示する。図1は本発明に係わる2室型電解槽の一例を示す概略縦断面図、図2は同じく3室型電解槽の一例を示す概略縦断面図、図3は他の2室型電解槽の一例を示す概略縦断面図である。図1において、2室型電解槽1はイオン交換膜2により陽極室3と陰極室4とに区画され、前記イオン交換膜2の陽極室3側に導電性ダイヤモンド構造の電極物質から成る陽極5が、陰極室4側に例えば金属メッシュから成る多孔性陰極6がそれぞれ密着している。陽極室3の底面及び上面には純水又は塩溶液の供給口7及び酸性水取出口8が、陰極室4の底面及び上面には純水供給口9及びアルカリ水取出口10がそれぞれ設置されている。なお11はイオン交換膜2と周縁部間のバックグランドである。

【0025】図2において、3室型電解槽21は、陽イオン交換膜22により陽極室23及び中間室24に、又陽イオン交換膜25により前記中間室24と陰極室26に区画されている。前記陽イオン交換膜22の陽極室23側には導電性ダイヤモンド構造の電極物質から成る陽極27が、又前記陽イオン交換膜25の陰極室26側には多孔性陰極28がそれぞれ密着している。陽極室23の底面及び上面には純水供給口29及び酸性水取出口30が、中間室24の底面及び上面には塩化アンモニウム等の塩溶液供給口31及び塩溶液取出口32が、陰極室26の底面及び上面には純水供給口33及びアルカリ水取出口34がそれぞれ設置されている。なお35はイオン交換膜22、25と周縁部間のバックグランドである。

【0026】図3において、2室型電解槽41は小径の連結部42に設置されたイオン交換膜43により陽極室44と陰極室45とに区画され、前記陽極室44中には前記イオン交換膜43から離間して導電性ダイヤモンド構造の電極物質から成る陽極46が吊支され、陰極室45側にも同様に例えば金属メッシュから成る多孔性陰極47がイオン交換膜から離間して吊支されている。陽極室44及び陰極室45のそれぞれの上面には生成ガス取出口48、49が設置されている。

【0027】図1及び図2のいずれの電解槽1、21でも、純水又は塩溶液供給口7又は塩溶液供給口31から純水や塩化アンモニウム水溶液や硫酸等の塩溶液を供給しながら両電極5、6及び27、28間に通電すると、陽極室で酸性水が陰極室でアルカリ水が、少なくとも陽極室では前記ダイヤモンドの溶出がないため金属成分を含有す

ることなく生成する。又図3の電解槽41では、陽極室44及び陰極室45内に電解液を満たし、両電極46、47間に通電することにより、所定の生成ガスが発生する。この場合にも少なくとも両電極の一方が導電性ダイヤモンド構造の電極物質を有し該ダイヤモンドの溶出がないため不純物を含有しない電解液やガスが得られる。

【0028】

【実施例】次に本発明に係わる電解用電極及び該電極を使用する電解槽の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0029】

【実施例1】2mm厚の多孔性グラファイト板(基体)に、原料であるエチルアルコールを使用し、図4に示した熱CVD法による導電性ダイヤモンド構造の作製装置51を使用して厚さ10μmのダイヤモンド層の薄膜を形成した(電極面積1cm²)。つまりチャンバー内の圧力を一定に保ちながら、導電性を付与するための不純物である微量の粉末硼酸(酸化硼素)を溶解させた反応原料ガスであるエチルアルコールの蒸気及び、雰囲気還元性に保ち以下のプロセスでダイヤモンドのみを選択的に形成させるための水素ガスをそれぞれ反応原料ガス原料導入口52及び水素ガス導入口53から導入した。導入された蒸気は加熱したタングステンフィラメント54により分解され、該フィラメント54直下(間隔3cm)の基体ホルダー55上のモリブデンカバー56上に配置された前記基体57上に前記エチルアルコールの分解生成物であるダイヤモンドが堆積した。なお熱電対58により基体の温度を700~750℃に維持した。

【0030】該ダイヤモンド層を電子顕微鏡及びラマン分光分析により評価した。該ダイヤモンド層の表面は多結晶質であったが、不純物添加による形態の変化は観察されなかった。電子線回折により算出した格子面間隔はJCPDSカードのダイヤモンドの報告値とほぼ一致した。ラマン分光分析では、ダイヤモンドのシャープなピークが1332cm⁻¹付近に、又非晶質のものが1550cm⁻¹付近に認められたが、後者のピーク強度は極微量であった。以上の分析により形成された薄膜が多結晶質ダイヤモンドがあることが確認された。

【0031】陽イオン交換膜ナフィオン117(デュボン社製)の片面に、このように作製したダイヤモンドが付着した多孔性カーボン板を陽極として密着させ、陽イオン交換膜ナフィオン350(デュボン社製)の片面に、酸化ルテニウム触媒を担持させたニッケル製の多孔性陰極を密着させ、両陽イオン交換膜を陽極及び陰極が外側を向くようにして膜間距離が3mmとなるように電解槽内に設置し、両陽イオン交換膜間に形成される中間室にナフィオン樹脂粒子(NR50)を充填し、更に両陽イオン交換膜を外側から締め付け、図2に示すような電解槽を構成した。陽極室に純水を1cc/分で、中間室には純水を10cc/分で、陰極室には純水を3cc/分で供給しながら

ら、温度20℃、電流1Aで電解を行なったところ、槽電圧は9.5Vであり、陽極室出口からオゾン濃度0.5mg/リットルで、ORPが1000mVである酸性水が得られた。

【0032】

【実施例2】電極面積1cm²で1mm厚のチタンメッシュから成る多孔性金属板に熱CVDにより10μm厚の珪素を含むダイヤモンド層を形成して陽極とした。陰極としては、同様にダイヤモンド層を形成したグラファイト製の多孔性電極を使用した。陽極と陽イオン交換膜ナフィオン117とが互いに密着するように全体を締め付けて、図1の電解槽を構成した。陽極室には30g/リットルの塩酸水溶液を毎分10ccで供給し、陰極室には純水を毎分3ccで供給しながら、温度20℃、電流1Aで電解を行なったところ、槽電圧は8.5Vであり、陽極室出口から有効塩素濃度0.5mg/リットルで、pHが2.5で、ORPが1200mVである酸性水が得られた。

【0033】

【実施例3】実施例2と同じ電解槽を使用し、陽極室には30g/リットルの塩酸水溶液を毎分10ccで供給し、陰極室には酸素ボンベからの酸素ガスを毎分50ミリリットルで供給しながら、温度20℃、電流1Aで電解を行なったところ、槽電圧は8.5Vであり、陽極室出口から有効塩素濃度0.5mg/リットルで、pHが2.5で、ORPが1200mVである酸性水が得られた。一方陰極室出口からは1g/リットルの過酸化水素を含むアルカリ性水が電流効率5%で得られた。

【0034】

【実施例4】実施例1の陽極及び陰極を使用して実施例2に示した図1の電解槽を構成した。陽極室には純水を毎分1ccで供給しながら、温度20℃、電流1Aで電解を行なったところ、槽電圧は8.5Vであり、陽極室出口から5重量%のオゾンガスが得られた。

【0035】

【実施例5】陰極として白金触媒を担持したカーボンペーパー製多孔性電極を使用したこと以外は実施例4と同一の電解槽を構成した。陽極室には純水を毎分1ccで供給し、陰極室には酸素ボンベからの酸素ガスを毎分50ミリリットルで供給しながら、温度20℃、電流1Aで電解を行なったところ、槽電圧は7.5Vであり、陽極室出口から5重量%のオゾンガスが得られた。

【0036】

【実施例6】電極面積1cm²、厚さ1mmのチタン板の表面に実施例1と同様にして厚さ10μmのダイヤモンド層を被覆した陽極を作製した。陰極としては同一電極面積及び厚さの白金板を使用した。両電極を、図3に示した1Mの硫酸100ミリリットルを満たしたバイレックス製のH型電解槽内に設置し、温度5℃、電流1Aで電解を行なったところ、槽電圧は10.5V、陽極電位は5V（vs硫酸第一水銀参照電極）であり、陽極室出口から8重量%のオゾンガスが得られた。

【0037】

【実施例7】材質をテフロン（登録商標）製としたこと以外は実施例6と同一構成の電解槽を使用し、該電解槽内に1Mの硫酸100ミリリットル及び0.01Mのフッ化水素酸を満たし、温度5℃、電流1Aで電解を行なったところ、槽電圧は11V、陽極電位は約6V（vs硫酸第一水銀参照電極）であり、陽極室出口から12重量%のオゾンガスが得られた。

【0038】

10 【実施例8】チタンを基体としその表面を#20のアルミナグリッドを使用して圧力5kg/cm²にてブラスト掛けを行なった。表面粗度はJISRa=10.2μmであった。更に20重量%の塩酸中、90℃で15分間エッチングを行なった。このように準備したチタン基体表面に、雰囲気ガスとしてアルゴンに水素を添加したガスを使用し圧力を10⁻³torrとしたこと以外は実施例1と同一の熱CVD法により珪素をドーブしたダイヤモンド層を被覆した。60分間の操作により約1000ppmの珪素を含有する厚さ約50μmのダイヤモンド層が被覆され、これを陽極とした。

20 【0039】図3の電解槽を使用し、前記陽極及び白金板から成る陰極を該電解槽内に設置しかつ該電解槽内に200g/リットルの硫酸を満たし電解を行なった。温度60℃における酸素発生電位は2.44V vs NHEであり、酸化イリジウム系のDSEより約800mV高かった。この電極の連続電解による消耗を評価するため、電流密度200A/dm²で500時間の電解を行なった。消耗量は蛍光X線では正確に測定できなかったため、重量法で行ない、その結果測定精度内では消耗が見られず極めて安定があることが判った。

30 【0040】

【実施例9】基体金属としてニオブの多孔板を使用し該多孔板を4%のフッ化水素酸を使用して室温で15分間エッチングを行なったこと以外は実施例8と同様にして、前記基体表面に熱CVD法でダイヤモンド層を被覆して陽極とした。被覆厚は約10μmであった。この陽極を2枚の陽イオン交換膜で区画された3室型電解槽の陽極室内に前記陽イオン交換膜の1枚に密着させて設置した。陰極室側には陰極であるカーボンペーパーを前記他の陽イオン交換膜に密着させて設置した。陽極室には純水を満たし、中間室には沃素液を満たした。両極間に電場を掛けるところ、陽極室からは酸素ガスが、又陰極室からは沃化沃素液が得られた。電流密度5A/dm²で1000時間電解を継続したが電極には全く変化がなかった。

【0041】

【比較例1】陽極として、チタン基体上に酸化ルテニウムを被覆した通常のDSEを使用したこと以外は実施例9と同一条件で電解を継続したところ、電解開始から約3時間で電極の腐食が始まり、5時間後には使用不能になった。これは陽イオン交換膜を透過した沃素がチタンを腐食したものと考えられる。

【0042】

【実施例10】基体金属としてチタンを使用し、その表面を#18のアルミナグリッドを使用して圧力5 kg/cm²にてブラスト掛けを行なった。該基体を25%の硫酸中で3時間酸洗した。乾燥後、この基体表面に平均粒径40μmで導電率が1Ωcmである炭化珪素粉末を溶射厚が50μmとなるようにプラズマ溶射し陽極とした。この陽極及び白金板である陰極を使用して、200 g/リットルの食塩水中で電解を行なった。陽極電位（塩素発生電位）は、30 A/dm² で1.44V vsNHEであり、酸化イリジウム系のDSEより約800 mV高かった。しかし発生塩素中の酸素濃度はpH3で0.2%以下であり、反応の選択性は極めて優れていたことが判った。加速電解試験として200 A/dm² で500時間の電解を行なったが、消耗は殆ど観察されなかった。

【0043】

【実施例11】実施例8と同じチタン基体表面に、平均粒径約40μmの炭化チタン粉末をプラズマ溶射し厚さ約30μmの中間層を形成した。この中間層の表面に実施例8と同一条件で厚さ約30μmのダイヤモンド層を被覆し陽極とした。この陽極及び白金板である陰極を使用して、3%の臭素酸水溶液中、温度60°C、電流密度100 A/dm² で500時間電解を行なった。電解後に電極の消耗が見られず又チタンの腐食もなかった。

【0044】

【比較例2】陽極として、チタン基体上に酸化ルテニウムを被覆した通常のDSEを使用したこと以外は実施例11と同一条件で電解を行なったところ、電流密度が5 A/dm² 以下では極めて安定であったが、20 A/dm² 以上の高電流密度ではチタンの破壊が起こり、3～5時間で通電できなくなった。

【0045】

【発明の効果】本発明は、第1に、電極基体、及び該電極基体表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成ることを特徴とする電解用電極である。水電解や腐食性成分を含有する電解液の電解に導電性ダイヤモンド構造の電極物質を有する電極を使用すると、該ダイヤモンドの耐久性により電極の消耗つまり電極物質の溶出が殆どなくなって安定した電解操作を長期間継続することが可能になり、更に該電極物質の溶出がなくなることから、電解操作により得られる陽極液、陰極液及び生成ガス中に前記電極物質の溶出に起因する不純物の混入がなくなり、高純度の電解液又は生成ガスが得られる。

【0046】本発明に係わる電極を使用して製造する電解液特に陽極液は、特に半導体デバイス等の不純物含有量レベルを極度に低く維持することが要求される洗浄水として要求される各種要件を備え、該洗浄水として効率良く使用できる。更に水電解により陽極室で生成するオゾンガス又はオゾン水も半導体デバイスの洗浄を始

めとする各種工業における洗浄水あるいは殺菌用等として使用されているが、このオゾンガス等の場合も当然に不純物混入量が最小であることが期待されている。本発明に係わる電解用電極を使用して製造されるオゾンガス又はオゾン水もこの要件を備え、洗浄水あるいは殺菌用等として広く使用することが期待される。

【0047】本発明の電極物質は導電性ダイヤモンド構造の電極物質であり、その典型としてダイヤモンドがある。しかしダイヤモンドは通常は導電性でないため、基体にダイヤモンドを付着する際又はその前後に導電性を付与するための不純物である硼素、リン及びグラファイト等を添加する。該グラファイトは単独で添加する必要はなく、CVD法でダイヤモンドを得る場合に、雰囲気ガスである水素の量を加減したり、温度を僅かに変えること等により僅かな量のグラファイトをダイヤモンド中に共存させることができる。又導電性ダイヤモンド構造の電極物質は前述の不純物をダイヤモンド中に混入させること以外に、ダイヤモンドと導電性物質である無定形酸化珪素の複合物質により構成することもできる。

【0048】又導電性ダイヤモンド構造の電極物質は、ダイヤモンド自身に限定されるものでなく、ダイヤモンドと同じ又は類似する結晶構造を有する炭化珪素や炭化チタンも導電性ダイヤモンド構造の電極物質として使用できる。電極基体の材質は特に限定されず、チタン、ニオブ及びタンタル等の弁金属を使用できるが、特に腐食性成分を有する電解液の電解などの場合には安価なチタンよりも高価ではあるが、耐食性に優れたニオブ及びタンタル等を使用することが望ましい。本発明は第2に、弁金属から成る電極基体、該電極基体表面に被覆した弁金属の炭化物及び／又は炭化珪素を含む中間層、及び該中間層表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成ることを特徴とする電解用電極である。この中間層を有する電解用電極は、電解液が腐食性で長期間の電解により前記電極物質が徐々に消耗する場合に有利であり、前記中間層により電解液が前記基体に接触して該基体を溶出させることを防止する。

【0049】本発明は第3に、イオン交換膜で区画された陽極室及び陰極室の2室を有する電解槽において、前記陽極室に収容される陽極及び前記陰極室に収容される陰極の少なくとも一方が、電極基体、及び該電極基体表面に被覆した導電性ダイヤモンド構造の電極物質とを含んで成る電極であることを特徴とする電解槽である。この電解槽は酸性水やアルカリ性水の製造用に好適に使用され、該電解槽に使用される陽極及び陰極の少なくとも一方が前述した導電性ダイヤモンド構造の電極物質を有しているため、安定した電解操作を長期間継続できかつ電極物質の溶出に起因する不純物の混入がない電解液や生成ガスを得ることができる。

【0050】又本発明の電極は、陽極室、中間室及び陰極室を有する電解槽に組み入れて3室型電解槽を構成し

ても良い。又前述した中間層を有する電極を陽極及び／又は陰極として組み入れて電解槽を構成することもでき、該電解槽は特に腐食性成分を含有する電解液の電解用として有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る2室型電解槽の一例を示す概略縦断面図。

【図2】同じく3室型電解槽の一例を示す概略縦断面図。

【図3】2室型電解槽の他の例を示す概略縦断面図。

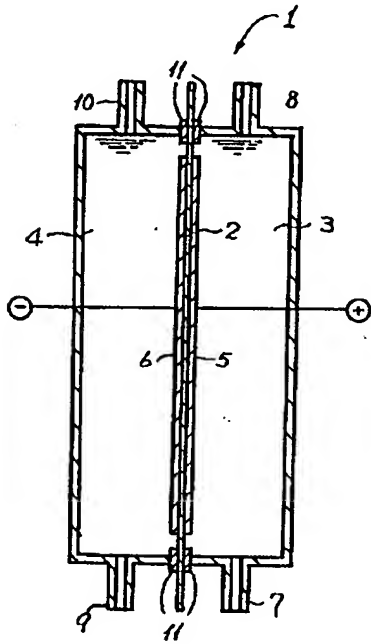
【図4】実施例で使用了導電性ダイヤモンド構造の作*

* 製装置の概略図。

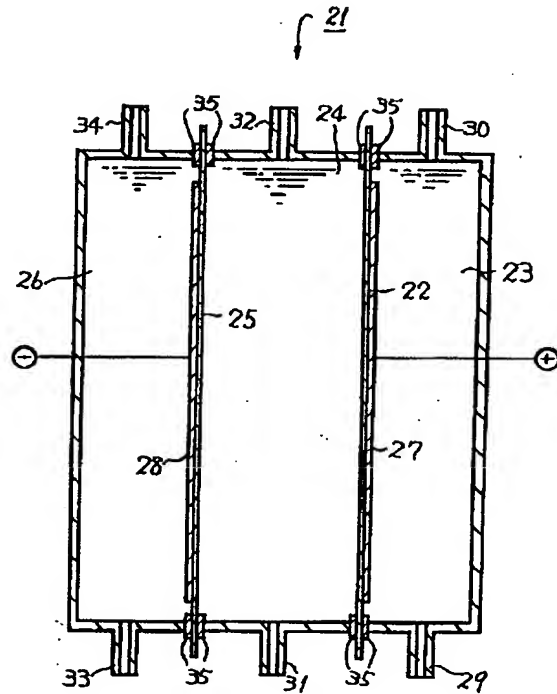
【符号の説明】

1・・・電解槽 2・・・イオン交換膜 3・・・陽極室 4・・・陰極室 5・・・陽極 6・・・陰極 21・・・電解槽 22・・・イオン交換膜 23・・・陽極室 24・・・中間室 25・・・イオン交換膜 26・・・陰極室 27・・・陽極 28・・・陰極 41・・・電解槽 43・・・イオン交換膜 44・・・陽極室 45・・・陰極室 46・・・陽極 47・・・陰極

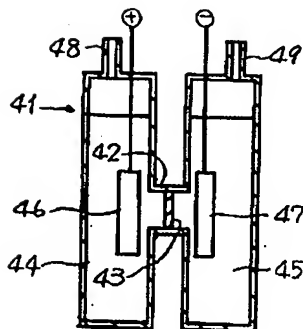
【図1】



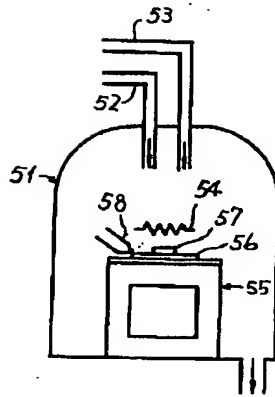
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 正志
神奈川県藤沢市石川1145番地B-105

(72)発明者 脇田 修平
神奈川県藤沢市辻堂元町5-9-8
(72)発明者 高橋 俊
神奈川県藤沢市石川1145番地B-103